

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007635 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 05/06**

(74) Anwalt: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse
250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/006372**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2003 (17.06.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 844.1 12. Juli 2002 (12.07.2002) **DE**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEUSCHUETZ, Mark** [DE/DE]; Bruchwiesenstrasse 18, 64285 Darmstadt (DE). **GLAUSCH, Ralf** [DE/DE]; Alleestrasse 22a, 64637 Muehlthal (DE). **ZENG, Dawen** [CN/DE]; Weissenhaupstrasse 12, 09599 Freiberg (DE). **VOIGT, Wolfgang** [DE/DE]; Am Waeldchen 1, 09600 Weissenborn (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **HEAT STORAGE MEANS**

(54) Bezeichnung: **MITTEL ZUR SPEICHERUNG VON WÄRME**

(57) Abstract: The invention relates to phase change materials (PCM) for storing heat in the form of phase change heat and to the use of said materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Phase Change Materialien (PCM) zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von Phasenumwandlungswärme und deren Verwendung.

WO 2004/007635 A1

Mittel zur Speicherung von Wärme

Die vorliegende Erfindung betrifft Phase Change Materialien (PCM) zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von Phasenumwandlungswärme auf Basis von ternären Gemischen, zusammengesetzt aus Wasser und zwei Salzen der Gruppe Zinknitrat, Lithiumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, deren Herstellung sowie deren Verwendung.

In technischen Prozessen müssen oft Wärmespitzen oder -defizite vermieden werden, d.h. es muss thermostatisiert werden. Üblicherweise werden dazu Wärmeaustauscher verwendet. Sie enthalten

Wärmeübertragungsmittel die Wärme von einem Ort oder Medium zu einem anderen transportieren. Um Wärmespitzen abzuführen wird z.B. die Abgabe der Wärme über einen Wärmetauscher an die Luft genutzt. Diese Wärme steht dann allerdings nicht mehr zum Ausgleich von Wärmedefiziten zur Verfügung. Dieses Problem löst der Einsatz von Wärmespeichern.

Als Speichermedien bekannt sind z.B. Wasser oder Steine/Beton um fühlbare ("sensible") Wärme zu speichern oder Phasenwechselmaterialien (Phase Change Materials, PCM) wie Salze, Salzhydrate oder deren Gemische um Wärme in Form von Schmelzwärme ("latenter" Wärme) zu speichern.

Es ist bekannt, dass beim Schmelzen einer Substanz, d.h. beim Übergang von der festen in die flüssige Phase, Wärme verbraucht, d.h. aufgenommen wird, die, solange der flüssige Zustand bestehen bleibt, latent gespeichert wird, und dass diese latente Wärme beim Erstarren, d.h. beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase, wieder frei wird.

Grundsätzlich ist für das Laden eines Wärmespeichers eine höhere Temperatur erforderlich als beim Entladen erhalten werden kann, da für den Transport/Fluss von Wärme eine Temperaturdifferenz erforderlich ist. Die Qualität der Wärme ist dabei von der Temperatur, bei der sie wieder zur Verfügung steht, abhängig: Je höher die Temperatur ist, desto vielseitiger

kann die Wärme eingesetzt werden. Aus diesem Grund ist es erstrebenswert, dass das Temperaturniveau bei der Speicherung so wenig wie möglich absinkt.

5 Bei sensibler Wärmespeicherung (z.B. durch Erhitzen von Wasser) ist mit dem Eintrag von Wärme eine stetige Erhitzung des Speichermaterials verbunden (und umgekehrt beim Entladen), während latente Wärme bei der Schmelztemperatur des PCM gespeichert und entladen wird. Latente Wärmespeicherung hat daher gegenüber sensibler Wärmespeicherung den Vorteil, dass sich der Temperaturverlust auf den Verlust beim
10 Wärmetransport vom und zum Speicher beschränkt.

Bislang werden als Speichermedium in Latentwärmespeichern üblicherweise Substanzen eingesetzt, die im für die Anwendung wesentlichen Temperaturbereich einen fest-flüssig-Phasenübergang aufweisen, d.h. Substanzen, die bei der Anwendung schmelzen.

15 Anorganische Salze und insbesondere deren Hydrate sind bekanntermaßen Stoffe mit den höchsten spezifischen Schmelzwärmen und damit als Latentwärmespeicher (PCM) favorisiert. Ihr technischer Einsatz hängt außer von einer geeigneten Schmelztemperatur und -wärme von einer Reihe weiterer Eigenschaften, wie Unterkühlung und Stratifikation ab, was die Anwendung der wenigen bisher bekannten PCMs sehr einschränkt.

20 Es sind nur wenige PCMs für den Temperaturbereich um 25°C bekannt. Dieser Bereich ist jedoch für den Baubereich sehr interessant. Bekannt sind Paraffine und Lithiumnitrat Trihydrat mit einem Schmelzpunkt von 29°C, 25 Kaliumfluorid Tetrahydrat mit einem Schmelzpunkt von 18°C und Glaubersalz mit 24°C.

Paraffin ist aufgrund seiner Brennbarkeit problematisch im Baubereich. Die anorganischen Materialien weisen starke Stratifikation (inkongruentes Schmelzverhalten) und/oder eine große Neigung zur Unterkühlung auf.

Aufgabe war es, zyklenstabile Phase Change Materials (PCM) zur Wärmespeicherung und -pufferung im Temperaturbereich um 25°C bereitzustellen.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Speicherung von Wärme, enthaltend ternäre Gemische, zusammengesetzt aus Wasser und zwei Salzen der Gruppe Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Zinknitrat. Gegenstand der Erfindung sind auch
10 ternäre Gemische ausgewählt aus der Gruppe Zinknitrat- Lithiumnitrat-Wasser, Zinknitrat-Calciumnitrat-Wasser, Lithiumnitrat-Natriumnitrat-Wasser oder Zinknitrat-Magnesiumnitrat-Wasser. Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung dieser Gemische und die Verwendung, gegebenenfalls mit Hilfsstoffen, als Speichermedium in Latentwärmespeichern, zur Thermostatisierung von Gebäuden, im Putz oder
15 in bzw. auf Jalousien, sowie in Klimatisierungsvorrichtungen für Kraftfahrzeuge, Transport- oder Lagervorrichtungen. Ein Einsatz in transparenten Wärmedämmsystemen (TWD) ist möglich, aber auch in Innen- und Außenwänden und Decken zur Erhöhung der „thermischen Masse“.

20 Thermostatisierung im Sinne der vorliegenden Erfindung meint dabei sowohl die thermische Isolation und damit das konstant Halten einer Temperatur, wie auch das Abfangen kurzzeitiger Temperaturschwankungen oder -spitzen. Anwendungen können dabei sowohl in einer Wärmespeicherung und gezielter Abgabe, als auch in einer Aufnahme von Wärme und damit verbunden einer Kühlung bestehen.

25 Als erfindungsgemäßes Mittel zur Speicherung von Wärme wird ein Phase-Change-Material (PCM) definiert, das Wasser und zwei Salze der Gruppe Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Zinknitrat enthält.

Es können auch die jeweiligen Hydrate dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind die Systeme Lithumnitrat-Zinknitrat-Wasser, Lithiumnitrat-Natriumnitrat-Wasser, Calciumnitrat-Zinknitrat-Wasser und

5 Magnesiumnitrat-Zinknitrat-Wasser.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mittel ihre Schmelzpunkte im gewünschten Temperaturbereich um 25°C haben.

Weitere geeignete Gemische sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

10

15

20

25

30

Gemisch Nr.	Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3
1	LiNO_3	NaNO_3	Wasser
2	LiNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
3	LiNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
4	LiNO_3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
5	NaNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
6	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
7	NaNO_3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
8	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
9	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
10	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Wasser
11	LiNO_3	LiCl	Wasser
12	LiNO_3	LiClO_4	Wasser
13	LiClO_4	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	Wasser
14	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	Wasser
15	LiCl	MgCl_2	Wasser
16	LiCl	CaCl_2	Wasser
17	LiCl	ZnCl_2	Wasser

Tabelle 1: Mischungen

Der Phasenübergang fest/flüssig wird durch die Zusammensetzung der Mischungen bestimmt.

Die Zusammensetzung der Mischungen liegt im Bereich von 1 bis 70 Massen%, bevorzugt von 7 bis 58 Massen%. Die Salze und Wasser oder ihre Hydrate werden aufgeschmolzen und durch kräftiges Rühren gut durchmischt. Es kann ein Schutzrohr auf die Apparatur gesetzt werden, um zu verhindern, dass der entstehende Wasserdampf entweicht. Dadurch kann das Mischungsverhältnis der Komponenten konstant gehalten werden.

Ebenso können andere geeignete Ausgangsmaterialien, wie z.B. Hydroxide, Oxide, Carbonate usw., mit Salpetersäure zu den gewünschten Nitratsalzen umgesetzt werden.

Nach Abkühlung unterhalb des Schmelzpunktes kann die Kristallisation zusätzlich durch akustische oder mechanische Belastung initiiert werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können neben den Salzmischungen auch Keimbildner enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können außerdem, gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Hilfsstoffen, mikro- oder makroverkapselt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

5 NaNO_3 - LiNO_3 -Wasser

228,5 g Lithiumnitrat und 26,76 g Natriumnitrat werden mit 156,45 g VE-Wasser (voll entsalztes Wasser) in einem Rundhalskolben eingewogen und in einem Heizpilz bei ca. 40°C aufgeschmolzen. Es wird eine klare, leicht gelbliche Schmelze gewonnen. Das Gemisch hat einen Schmelzpunkt von 10 27,7°C.

In analoger Weise werden folgende Gemische dargestellt:

15

Gemisch	Komponente 1	Massen%	Komponente 2	Massen%	Komponente 3	Massen%
A	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	37-40	LiNO_3	20-24	H_2O	36-43
B	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	32-35	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	31-34	H_2O	31-37
C	LiNO_3	50-55	NaNO_3	7-9	H_2O	36-43
D	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	55-58	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	7-9	H_2O	33-38
E	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	35-38	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	31-34	H_2O	28-34

20

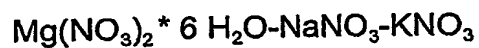
25

30

Die Schmelzpunkte dieser Gemische liegen im gewünschten Temperaturbereich um 25°C.

Gemisch	Schmelzpunkt
A	20°C
B	23°C
C	27°C
D	32°C
E	33°C

Beispiel 2:



Es werden 34,25 g Magnesiumnitrat Hexahydrat mit 3,5 g Natriumnitrat und 12,25 g Kaliumnitrat in einem Rundhalskolben eingewogen. Bei einer Ölbadtemperatur von 90°C werden die Salze unter ständigem Rühren homogen aufgeschmolzen. Es wird eine klare und leicht gelbliche Schmelze gewonnen. Sie kristallisiert durch anschließendes kneten besonders gut.

Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt bei 65°C.

Patentansprüche

1. Mittel zur Speicherung von Wärme, enthaltend ternäre Gemische,
zusammengesetzt aus Wasser und zwei Salzen der Gruppe
5 Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Calciumnitrat,
Zinknitrat.
2. Mittel zur Speicherung von Wärme gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß in den Gemischen der Anteil der einzelnen
Komponenten im Bereich von 1-70 Massen% liegt.
- 10 3. Mittel zur Speicherung von Wärme gemäß Anspruch 2, dadurch
gekennzeichnet, daß in den Gemischen der Anteil der einzelnen
Komponenten im Bereich von 7-58 Massen% liegt.
4. Mittel zur Speicherung von Wärme gemäß Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, daß die Gemische zusammengesetzt sind aus
Zinknitrat- Lithiumnitrat-Wasser, Zinknitrat-Calciumnitrat-Wasser,
Lithiumnitrat-Natriumnitrat-Wasser oder Zinknitrat-Magnesiumnitrat-
Wasser.
5. Mittel zur Speicherung von Wärme gemäß Anspruch 1, dadurch
20 gekennzeichnet, daß das Mittel verkapselt ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß die Gemische von zwei Verbindungen ausgewählt
aus der Gruppe Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat,
Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Zinknitrat oder ihre Hydrate und Wasser
25 aufgeschmolzen werden, wobei in der Mischung der Anteil der einzelnen
Komponenten im Bereich von 10 bis 90 Mol% liegt, und gegebenenfalls
anschließend zur Kristallisation gebracht werden.
7. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls
zusammen mit Hilfsstoffen, als Speichermedium in
30 Latentwärmespeichern.

8. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 1 zur Thermostatisierung von Gebäuden, im Putz oder in bzw. auf Jalousien.
9. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 1 in
5 Klimatisierungsvorrichtungen für Kraftfahrzeuge, Transport- oder
Lagervorrichtungen.
10. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 1 in transparenten
Wärmedämmsystemen.

10

15

20

25

30